

高熱度測定に就て

藤田 六郎

- 一、緒言
- 二、熱度計の發達
- 三、サーモエレメント
- 四、ルシヤテリーのサーモカップル及高熱計の補正
- 五、サーモカップルの取扱法
- 六、起電力と電壓計との關係

一、緒言

物質文明の程度を鐵石炭の消費量によつて窺ひ知る事が出来る。とすれば、化學工業に必要な高熱利用程度に依つても亦物質文明の程度を知る事が出来る。即ち製造工業の進歩は一に其高熱利用如何にあると云ふ事を得。

高熱利用の發達は精巧な高熱計の發明と共に益進歩しつつある。此處に其の高熱計に就て淺學の私が述ぶる事柄が多少でも皆様の御参考となれば是に過ぎる満足はありませぬ。

二、熱度計の發達

元來溫度の定義は冷温に依つて物質に起る状態の變化を物理的に測定する爲めに定められたサーモダイナミカルスケールと言ふ事が出来る。溫度の差は溫度の變化に伴なふ種々の物理的性質の内何れか一つで定義する事が出来る。

此目的に依つて作られた装置を總て熱度計と云ひ熱度計を高熱計、高温計、低温計の三種類に分ち高温計は百度（攝氏以下同様）より五五〇度迄即ち水銀寒暖計で測定する事の出

来る最高溫度までの間に測定するもので一〇〇度より以下の溫度を測定するペンダイン寒暖計の様なものを低温計又は低温度寒暖計と云ふ。五五〇度以上の溫度を計るものを高熱計と稱し其測定方法も多種多様であるが、本文では主に此高熱計に就て述ぶる事にする。

高熱計と云ふ事は以前は固體の膨脹を測定する装置を總稱して居たが現今では一般に水銀寒暖計（五五〇度）以上の溫度を測定する事に總てパイロメトリーと言ひ是に用ふる装置を高熱計と云ふ様になつた。水銀寒暖計の測定限度は水銀の沸騰點三五七度であるが今日では是に窒素又は一酸化炭素瓦斯を封入した硬質硝子製のものは五五〇度迄測定する事が出来る。尙硝子の代りに石英を以つて作れば七〇〇度迄は測定が出来る様になりました。次に熱度計の發達した跡を顧みるに一七〇一年にニュウトンが初めて火熱を測定するに鐵の棒を火中に一定時間中装入して後空氣中に引出し鐵棒が常温迄冷却するに要する時間に依つて火の溫度を測定する方法を發明したが熱度計として實地に使用せらるるに至つたのは一七八二年に Josia Wedgwood 氏が陶器用の爐の溫度を測定するに粘土棒を用ひ粘土の伸縮は溫度に正比例すると云ふ事から考案したもので當時當業者には盛に利用されたと言ひます。其後一八二〇年に John Daniell 氏は白金棒の熱膨脹を利用して直接に溫度を指示する事の出来る膨脹高熱計を發明した。

是も今日使用せられて居る高熱計に比較すれば甚だ不正確のものではあつたが其當時は可成進歩したものと見て一般に使用せられた。次に一八二一年には Seebeck 氏が二つの異なる金属を以つて回線を作れば此二つの異なる金属の接目の温度が異なる時は此回線内に電流が起り其電流は二つの接目の温度の差に正比例するものであると云ふ事を発見した。例へば鐵線と銅線とを銲接し一方の銲接點を加熱すれば銅線から鐵線の方面に陽電流が流れ、加熱せぬ接目では鐵線から銅線に流る。即ち二つの接目の温度差と其の金属とに依つて其銲接點に起電力を生じたが爲めである。此種の高熱計が發明せられてから高熱計の進歩著しく、此理論を基礎とした種々の進歩した高熱計が製作され同時に精巧な電壓計の進歩に伴ひ益々精密な高熱計が作られ遂に今日吾々の見る様な精巧な高熱計を作る事が出来る様になつた。

三、サーモエレメント

是は佛國の Leqatellier 氏に依つて考案せられたもので高熱測定として専ら實驗所又は種々の工業に利用せられて居る。

熱電對の原理は前述の Seebeck 氏の発見した回線内に生ずる起電力は異種の金属銲接二點間の温度差に比例すると同時にサーモエレメントとなる金属の種類に依つて生ずる起電力は著しく異なる者である。然しサーモエレメントとして使用する金属は常に次項の性質を完全に具備する事を必要事件とする。

- 一、酸化、侵蝕に對する抵抗力を有する事
- 二、同一温度の變化に對して多量の起電力を生ずるもの

三、温度と起電力が常に一定の割合を保ちつつ増減すべき事

右の條件を満足して今日サーモエレメントとして使用せられるもののは、

一、三六〇度から八〇〇度迄のものとして Iron Constantan Copper Constantan とがあるコンスタマンは銅五〇% ニツケル五〇%の合金で同一温度の差に依つて生ずるエレクトロモーターフォースは此種のベイスメタルサーモエレメント中最大で白金、ロジウム約五倍に當る。電流は常にコンスタマンから鐵又は銅の方向に流るるのである。

此サーモエレメントは價格の廉なると起電力の大なる利はあるが空氣中で永く使用する内に組織の變化を起し爲めに起電力が變化する不利がある。尙七〇〇度以上になればエレメントに起る起電力不規則となり前述の第三條件を満足させる事が出来ぬ、然しニクロム、コンスタマンよりなるエレメントは九〇〇度迄測定する事が出来る。是は前述の鐵及び銅、コンスタマンと同様な性質を持つて居る。

二、三〇〇度から一一〇〇度の温度を正確に測定するにはクロメル、アルメル又はニクロム、アルメルと云ふサーモエレメントがある。是は夫々クロム、アルミニウムニツケル、アルミニウムの合金で價格廉にして而も正確な結果を得。

三、三〇〇度から一六〇〇度迄の温度を正確に測定するにはルシヤテリイ、サーモカッブルがある。サーモエレメン

トとは白金と白金九〇%ロジニウム一〇%の合金よりなる。

是は價格不廉ではあるが耐久力の大きなるのと、エレメントを永く使用した爲めに起電力の變化する事が少ない。爲に今日最も廣く使はれて居るものである。

四、一六〇〇度以上の溫度を測定する爲めに用ひらるるサーモエレメントは非常に稀で例へエレメントはあるとしても是をプロテクトする物質の少ない爲め一般的には使用せられて居らぬ。但し次のサーモカップルは夫々二〇〇〇度二四〇〇度迄測定する事が出来る。即ちイリジウム九〇%ルセニウム一〇%の合金よりなるサーモエレメントは二〇〇〇度迄測定する事が出来る。是は非常に高價で而も非常に脆弱なる爲め取扱ひが甚だ困難である。尙又イリジニウムは一二〇〇度で多少氣發する缺點がある。タングステン、モリブデンサーモカップルは二四〇〇度迄測定する事を得ると云ふ。但し容易に酸化するが故に嚴重に酸素を遮斷するを要す。

以上のサーモカップルは理論的には二四〇〇度迄も測定する事を得るとしてもカップルをプロテクトする物質が少くない爲めに容易に實地には使用せられぬ。實際に於ては一五〇〇度以上の高熱は他の方法で光學的に容易に測定する事が出来るが故に夫程迄に苦心する必要は無い。

今迄述べたサーモカップルに夫々測定溫度を規定したのは例へば白金、白金ロジニウム熱電對が三〇〇〇度より一六〇〇度迄と指定された意味は三〇〇〇度以下一六〇〇度以上になればエレメントに起る起電力が不規則となるが爲めである。

四、ルンシャテリーのサーモカップル及高熱計の補正
ルンシャテリーのサーモエレメントの如く凡て稀金屬の熱電對は最大起電力一六ミリボルトでベイスメタルでは七〇ミリボルトに及ぶ。是が爲めに稀金屬熱電對用電壓計はベイスメタルのそれに比して遙かに精巧なるを必要とするは當然である。此種のサーモカップルに就て Holborn & Wien 氏の研究に依れば溫度と起電力との關係は次の様である。

$$E = a + b(T - t) + c(T^2 - t^2) \dots \dots \dots A$$

E = Electro-Motive Force in Millivolt.

T = Hot junction, (temperature.)

t = Temperature of Cold junction.

a, b and c are Constant values

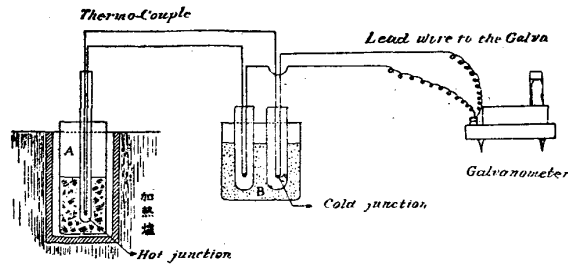
$a, b, c,$ は恒數である。例へば次の様な値を有する。

$$a = -0.32 \quad b = +0.008239 \quad c = +0.00000165$$

前式で $t = 0^\circ\text{C}$ 即ち Cold junction を零度とする時は $E.M.F.$ は溫度 T の函數となる。而して E を求むるには T の値を知る事に依つて $E.M.F.$ を Ordinate として溫度 T を Abscissae たる坐標に依り溫度と起電力との關係を圖示する事を得。

是に用ゆる T の値は次の様な純金屬の鎔解點を以つて定むる。

Pure Metals	Temperature.
Cu.	108.5°C
Au.	1063°C
Ag.	960.5°C
Al.(99.7%)	958.7°C
Spb.	630°C



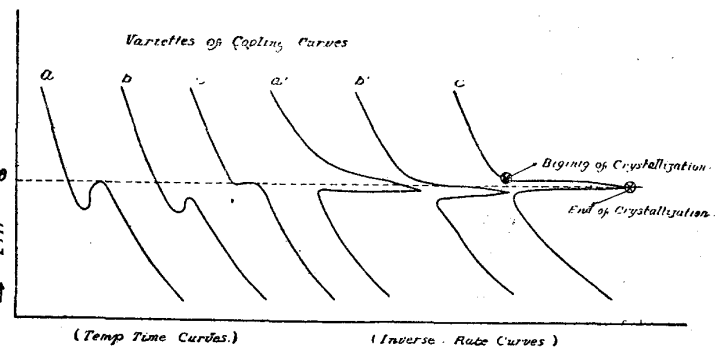
Zn.	419.4°C
Pb.	327.4°C
Sn.	231.9°C
Ni.	145.2°C
S. (Vapour)	444.6°C

實際測定方法としては下圖の様にすることが最も便利である。

Aは金属を溶かしたチューブで其の中にシリカチューブでプロテクトしたサーモカップルを挿入し、Bは氷水で常に零度に保つ様にする。電圧計にはBから銅線を以つて連結する。斯くして二種以上の金属から冷却曲線を求むる。其場合冷却速度に依つて次の様な曲線となる。

上圖は同じ金属で其冷却速度に依つて異なる一例を示したものでa及びa'は金属の凝固點で急冷されたもので、b及びb'はaより以上に急冷された場合で、c及びc'は最も適當な冷却をなした場合である。殊に錫、アンチモンの如き金属は常にa、bの様な曲線に成り易いが故に凝固する前充分掻き廻し可及的。曲線に近い様にする。今此の金属を銅と假定すればθは銅の溶解點一〇八三度に相當する起電力である。

斯くして各温度に相當するEを求め、逆に電圧計からEを知る時には是に相當する温度を容易に知る事を得。斯くの如くして作つた圖標は Cold junction を零度とした場合であるが實際高熱を測定する内には Cold junction を零度に保つ事



$$G\Delta E = G\Gamma E = \alpha = \beta \text{ 等すれば } GH = \Delta E \tan \alpha$$

なりと云ふ。今

$$\Delta E = t \cot \theta$$

$$\cot \theta = 0.0055$$

Holborn and Wien 氏の研究に依ればθ度が零度から一〇〇度の間では

照)

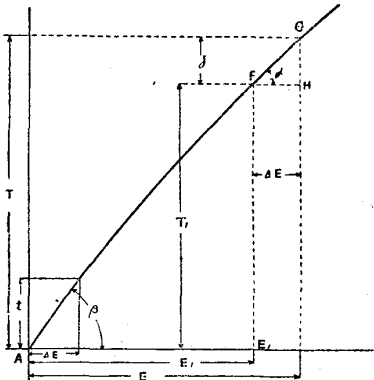
(EMFΔEに相當する温度)(次圖參照)

起電力をEとすれば $T = T_1 + GH$

零度に非らずしてθ度とし其時の電圧計の讀みをE₁とし、温度をT₁とし、Hot junctionの實際の温度をT、

が必要とする。今 Cold junction が

が不可能の場合が多い。其の場合



$$\text{but } \tan \alpha = \frac{1}{aE} = \frac{1}{b + 2\theta T_1}$$

$$\therefore A \text{ 式より } \left(\frac{aE}{aT} = b + 2\theta T_1 \right)$$

$$\begin{aligned} \text{今 } GH = \delta \text{ とすれば } \delta = \Delta E \tan \alpha &= \\ \frac{0.0055t}{b + 2\theta T_1} \text{ なり。} \end{aligned}$$

而してT₁は Cold junction t°C なる時の電圧計の示す温度でb、cは恒数である。故に求むるTは

$T = T_1 + \delta$ なり。
故に嚴密な高熱測定の場合 Cold junction が温度なる時は常に前述の様に δ を求めて補正する事を要す。但し一般には略して

$$T = T_1 + \frac{t}{2}$$

として補正する事が多い。

五、サーモカップルの取扱法

高熱計を使用するには先づ測定する温度を略知して種々の條件を考へ最も適當な高熱計を利用しサーモカップルと合金を作る様な金属と絶體に接觸させぬ事。又ルシヤテリーのサーモカップルは燐硫黄一酸化炭素瓦斯に觸るる時は物理的化學的に組織の變化を起し爲めに非常に脆弱となり温度の指示も従つて不正確となるからサーモカップルを銲接する時は必ず酸化焰で行ふ。此種のサーモエレメントでは其起電力は徑及び長さには關係なく一定のものである。一般に徑 〇・四—〇・五 長さ 一・〇〇〇—一二〇〇 耗を普通とする。

白金は一二〇〇度以上になれば硅素と合金を作り殊に還元焰中硅酸に接觸する時は硅酸還元の際再結晶をして非常に折れ易くなる。稀金屬サーモエレメントの正確度は五〇〇度で 〇・一度一二〇〇度で一度一五〇〇度で五度位のものである。新しいサーモカップルは常にベイスメタルでは 10—15°C 稀金屬のもので 1—3°C—3°C の誤差を有するから精確な電壓計に依つて補正する事を要する。

六、起電力と電壓計との關係

サーモカップルとミリボルトメーターとの關係即ち回線内に起る起電力はオームの法則に依つて

$$C = \frac{E}{R}$$

$$C = \text{Current}$$

R = Total Resistance of the circuit

E = Electro-Motive Force.

而して E は恒數である。同一温度であつても R が變化する時は $\frac{E}{R}$ 即ち電流は變化するから正確な温度を指示せぬ事になる。今 Total Resistance to Circuit を三つに分けて考ふるに

Rg = Resistance of the Galvanometer. (Milli volt meter)

RI = Resistance of the line lead wire.

Re = Resistance of the couple.

此三つの抵抗が比例するとすれば

$$I_0 = \frac{R_g}{R_g + R_I + R_e} I$$

I₀ = Indicator Reading.

I = True Electro-Motive-Force.

Rg が Re + RI に比して非常に大なる時は

$$\frac{R_g}{R_g + R_I + R_e} \approx 1 \text{ となる。}$$

即ちカップルに起る起電力とメーターの指示する起電力との差が無くなる事になる。故に此の差を出来るだけ小さくする爲め今日の電壓計は三〇〇—一二〇〇オームの抵抗を入れである今數字を以つて其一例を示せば

Galvanometer Resistance Rg = 300 ohms

Couple Resistance Re = 1 ohm

line Resistance RI = 1 ohm となれば

$$I_0 = \frac{R_g}{R_g + R_l + R_c} I = \frac{300}{300 + 1 + 1} I = 0.993e$$

此式で示す様に三〇〇オームの抵抗を有するメーターでは
 兩極に於ける Potential difference は〇・七%以内即ち一〇〇
 〇度に付七度の差となる。此差を少にするには電壓計の抵抗
 を増加すれば益々小さくなる。一二〇〇オームのメーターを
 用ふれば其 Potential difference は僅かに〇・一七%となる。
 又電壓計とサーモカップルを連結する銅線(二六番線)を一〇
 〇尺につき其抵抗を四オームとすれば、此抵抗に依りて起る
 差は一〇〇〇度で四度となる。要するに電壓計の抵抗大なる
 ものを有すれば外抵抗の變化に依つて起るポテンシャルデフ
 アレンスは非常に小さいもので余程正確な温度の測定を必要
 とせぬ範圍内では殆んど考慮を要しない。次に参考迄に三〇
 〇オームの抵抗を有する電壓計を使用する時 Line Resistance
 に依つて起る一〇〇〇度の時の温度差を示せば

Lead wire Resist-	300ohms Galva.	1200 ohms Ga-
tance ohm.	at 1000 °C	lva. at 1000°C
1	6.7°C	1.7°C
2	10.1	2.5
3	13.0	3.4
4	16.4	4.2

一般にサーモカップルは長日月の使用中には組織的變化の
 爲め起電力も變化するから時々 Calibration に依つて〇と一
 どのポテンシャルデフアレンスを定め正確な温度を指示する
 様にせねばならぬ。補正と云ふ事は上述の誤差を見出して訂
 正するに外ならぬ。故に補正した結果豫想外の誤差を生じた

時はサーモカップルか電壓計かに修理すべき缺點のある事と
 意味するもので此際は各部品に就て調査の上適當の修理を施
 して使用せなければ正確な温度を知る事は出来ない。(大正十
 二年八月、三菱兼二浦製鐵所研究室にて稿)(終り)